

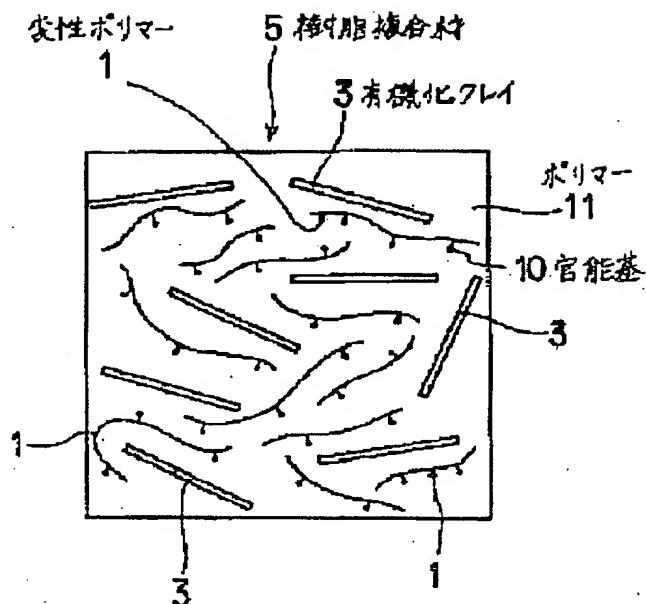
PRODUCTION OF RESIN COMPOSITE MATERIAL

Patent number: JP11092677
 Publication date: 1999-04-06
 Inventor: HASEGAWA NAOIKI; KAWAKADO MASAYA; USUKI ARIMITSU; OKADA AKANE
 Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV
 Classification:
 - international: C08L101/00; C08K3/00
 - european:
 Application number: JP19970273522 19970918
 Priority number(s): JP19970273522 19970918

Report a data error here

Abstract of JP11092677

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a resin composite material wide in applicability through easy composite process. **SOLUTION:** This method comprises producing a resin composite material composed of a modified polymer 1 and an organoclay 3; wherein the modified polymer is such one that, for example, a polymer is modified to introduce a functional group thereinto. Specifically, this method comprises a 1st process for affording the modified polymer by the above-mentioned means and a 2nd process for a composite formation through kneading the modified polymer with the organoclay.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92677

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 3/00

識別記号

F I

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-273522

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月18日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

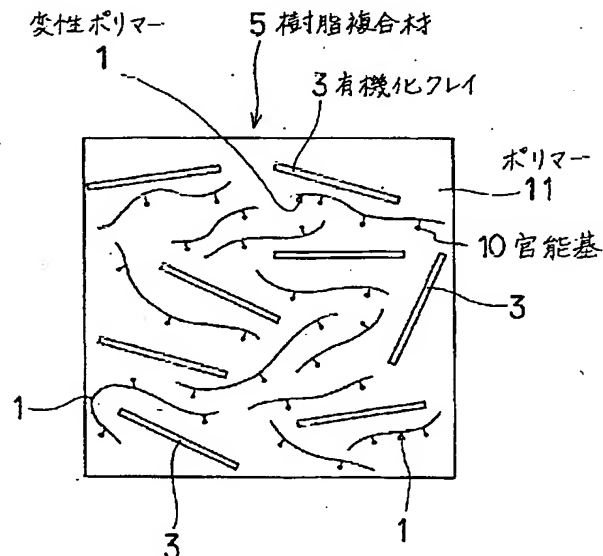
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂複合材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 容易に複合化でき、かつ適用範囲の広い樹脂複合材を製造することができる樹脂複合材の製造方法を提供すること。

【解決手段】 変性ポリマー1と、有機化クレイ3とからなる。変性ポリマーは、例えば、ポリマーを変性させることにより官能基を導入したものである。ポリマーを変性させて官能基を導入してなる変性ポリマーを得る工程と、該変性ポリマーと有機化クレイとを混練して両者を複合化する工程とからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーを変性させて官能基を導入してなる変性ポリマーを得る工程と、該変性ポリマーと有機化クレイとを混練して両者を複合化する工程とからなることを特徴とする樹脂複合材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、弾性率等の物性を改良するための樹脂複合材を製造する方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来より、有機高分子材料の機械的特性を改良するために、クレイの添加、混合が検討されている。例えば、ナイロン、ビニル系高分子、エポキシなどの熱硬化性高分子、又はゴムに、クレイを分散させる方法がある（特開昭62-74957号公報、特開平1-198645号公報、E. P. GiannelisらChem. Mater. 5, 1694-1696 (1993)等）。これらは、クレイを有機オニウムイオンで有機化し粘土層間でモノマーの重合を開始させる方法、クレイを成長種に組み込む方法、或いはクレイを重合物と混練してポリマーを層間に入れる方法である。

【0003】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の粘土複合材料においては、クレイは、非極性ポリマーとなじみが悪い。そのため、クレイの層間に非極性ポリマーを入れて、層間を拡張させるのは、容易ではない。そのため、非極性ポリマーにクレイを均一に分散させることは困難であった。また、ポリスチレン等のように、クレイ層間にインターカレートする場合でも、1層程度しかインターカレートすることはできず、層間膨潤にも限界がある。

【0004】 かかる問題に対処すべく、我々は、図5に示すごとく、クレイ7を有機オニウムイオン6により有機化して有機化クレイ3となし、これを、極性基910を有するゲスト分子91の中に分散させることを提案した（特開平8-333114号公報）。

【0005】 本発明は、容易に複合化でき、かつ適用範囲の広い樹脂複合材を製造することができる樹脂複合材の製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題の解決手段】 本発明は、ポリマーを変性させて官能基を導入してなる変性ポリマーを得る工程と、該変性ポリマーと有機化クレイとを混練して両者を複合化する工程とからなることを特徴とする樹脂複合材の製造方法である。

【0007】 本発明において、変性とは、ポリマーの側鎖又は主鎖に官能基を結合させることをいう。変性ポリマーは、ポリマーの側鎖又は主鎖に官能基が結合したものをいう。有機化クレイとは、有機オニウムイオンがクレイ（粘土鉱物）の表面にイオン結合することにより、

有機化されたクレイをいう。

【0008】 この発明の製造方法を行うことにより、変性ポリマーからなるマトリックスの中に有機化クレイが微分散する。また、優れた機械的強度、特に弾性率等の機械的物性を有する樹脂複合材を得ることができる。

【0009】 その理由は、以下のように考えられる。即ち、官能基を有する変性ポリマーは、層構造を有する有機化クレイの添加混合により、有機化クレイの層間に入り込む。変性ポリマーの官能基は、クレイ表面と親和性が高いため、変性ポリマーは、有機化クレイの層間に安定して留まる。これにより、変性ポリマーが有機化クレイの層間に介入してなる層間化合物が得られる。また、溶融混練の際に加わるせん断力により、有機化クレイが分子レベルで分散する。これにより、有機化クレイが変性ポリマーの中で均一に分散した樹脂複合材が得られる。

【0010】 更に具体的には、有機化クレイと変性ポリマーとを混合し、ポリマーの軟化点以上又は融点以上の温度で加熱する。好ましくは、この際に、せん断力を与えることが好ましい。これにより、有機化クレイを変性ポリマーの中に微分散させることができる。特に、押出機を用いせん断を与えながら溶融混練することが好ましい。この際、有機化クレイの分散性を向上させる目的で、有機溶媒、オイル等を添加しても構わない。

【0011】 また、押出機の前段でポリマーを変性させ、後段で有機化クレイを添加し両者を複合化することもできる。この際、変性剤は、でき得る限りポリマーに結合し、未結合の変性剤が残らない方が好ましい。また、押出機にポリマーと変性のための反応剤と有機化クレイとを同時に投入し、変性と複合化を同時に行うこともできる。更にまた、押出機の前段でポリマーと有機化クレイとを混合し、後段で変性のための反応剤を添加してもよい。以上のように、本発明の製造方法によれば、容易に複合化でき、かつ適用範囲の広い樹脂複合材を得ることができる。

【0012】 次に、本発明の詳細について説明する。変性ポリマーは、ポリマーの変性によりその側鎖又は主鎖に官能基を導入したものである。ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-ブテン-ジエン共重合体、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-水添ブタジエン共重合体、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリメチルペンテン、ポリフタルアミド、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルサル

ホン、ポリベンズイミダゾール、ポリカルボジイミド、ポリ4フッ素化エチレン、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、ポリシラン、ポリシロキサン、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等のポリマーを用いることができる。

【0013】変性により導入される官能基は、クレイ層間にインターカレートすることができる官能基であれば良い。クレイ層間にインターカレートできるかどうかを判断するには、その官能基を有する化合物と有機化クレイとを混合し、X線回折により有機化クレイの層間距離を測定すれば良い。インターカレートした場合には、有機化クレイの層間距離が広がる。

【0014】上記官能基としては、例えば、酸無水物基、カルボン酸基、水酸基、チオール基、エポキシ基、ハロゲン基、エステル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、ニトロ基、アミノ基、オキサゾリン基等の官能基、又はベンゼン環、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環等の芳香環を用いることが好ましいが、これに限定されるものではない。これにより、変性ポリマーの中での有機化クレイの分散性が更に向上する。ポリスチレン等のように官能基を有しているポリマーの場合、変性により導入する官能基は、よりクレイ層と相互作用の大きいものを用いることが好ましい。

【0015】ポリマーに導入する官能基の量は、 $0.001 \sim 1 \text{ mmol/g}$ (官能基が無水マレイン酸の場合に換算すると $0.01 \sim 10$ 重量%に相当)であることが好ましい。これにより、ポリマーの物性を維持しつつ、有機化クレイを微分散させることができる。一方、 0.001 mmol/g 未満の場合には、ポリマーがクレイ層間に介入できず、有機化クレイが微分散しないおそれがある。また、 1 mmol/g を超える場合には、ポリマーの変性時にポリマー鎖の切断、架橋等が生じてポリマーの物性が維持できないおそれがある。更に好ましくは、上記と同様の理由により、ポリマーに導入する官能基の量は、 $0.005 \sim 0.5 \text{ mmol/g}$ (官能基が無水マレイン酸の場合に換算すると $0.05 \sim 5$ 重量%に相当)である。

【0016】ポリマーの数平均分子量は、 $5,000 \sim 10,000,000$ であることが好ましい。 $5,000$ 未満の場合には、樹脂複合材の機械的物性が低下するおそれがある。 $10,000,000$ を超える場合には、樹脂複合材の加工性に問題が生じるおそれがある。ただし、この場合には、成形後又は成形と同時に架橋剤添加、電子線照射等による架橋により分子量を増すことにより、成形性と機械的物性とを両立させることが可能である。

【0017】更に好ましくは、上記と同様の理由によ

り、ポリマーの数平均分子量は、 $10,000 \sim 1,000,000$ である。特に好ましくは、ポリマーの数平均分子量は、 $100,000 \sim 1,000,000$ である。これにより、樹脂複合材の機械的物性及び加工性を更に向上させることができる。

【0018】ポリマーの変性方法としては、既知の方法を使用でき、特に限定されない。例えば、ポリマーを溶媒に溶かし、反応剤(変性剤)との反応により、官能基をポリマーに導入する。このとき、過酸化物等のラジカル開始剤を用いる方法が利用できる。または、混練機、押出機等によりポリマーを熔融させ、官能基を有する化合物を加え、ポリマーに官能基を導入する。この際、過酸化物等のラジカル開始剤等を共存させると効率よく導入できる。この際、ポリマーに未結合の変性剤は、より少量の方が好ましい。

【0019】有機化クレイとは、有機オニウムイオンがクレイの表面にイオン結合することにより、有機化したクレイをいう。クレイは、炭素数6以上の有機オニウムイオンとイオン結合して有機化されていることが好ましい。炭素数が6未満の場合には、有機オニウムイオンの親水性が高まり、変性ポリマーとの相溶性が低下するおそれがあるからである。

【0020】上記有機オニウムイオンとしては、例えば、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、ラウリルアンモニウムイオン、オクタデシルアンモニウムイオン、ステアリルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオン、又はラウリン酸アンモニウムイオン等を用いることができる。

【0021】クレイとしては、変性ポリマーとの接触面積が大きいものを用いることが好ましい。これにより、クレイの層間を大きく膨潤させることができる。具体的には、クレイの陽イオンの交換容量は、 $50 \sim 200$ ミリ等量/ 100 g であることが好ましい。 50 ミリ等量/ 100 g 未満の場合には、オニウムイオンの交換が十分に行われず、クレイの層間を膨潤させることが困難な場合がある。一方、 200 ミリ等量/ 100 g を超える場合には、クレイの層間の結合力が強固となり、クレイの層間を膨潤させることが困難な場合がある。

【0022】上記クレイとしては、例えば、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスナイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系クレイ、パーミキュライト、ハロイサイト、又はマイカがある。天然のものでも、合成されたものでもよい。

【0023】有機オニウムイオンは、クレイのイオン交換容量の $0.3 \sim 3$ 当量用いることが好ましい。 0.3 当量未満ではクレイ層間を膨潤させることが困難となる場合があり、 3 当量を超える場合は変性ポリマーの劣化

の原因となり、樹脂複合材の着色原因となるおそれがある。更に好ましくは、有機オニウムイオンは、クレイのイオン交換容量の0.5～2当量用いる。これにより、クレイ層間を更に膨潤させることができ、また樹脂複合材の劣化、変色をより一層防止できる。

【0024】有機化クレイの添加量は、変性ポリマー100重量部に対して、0.01～200重量部であることが好ましい。これにより、樹脂複合材の機械的強度が向上する。一方、0.01重量部未満の場合には、有機化クレイの添加による機械的強度の向上が認められないおそれがある。また、200重量部を超える場合には、樹脂複合材の粘性が高くなりすぎ成形性が低下するおそれがある。

【0025】更に、0.1～100重量部であることが好ましい。これにより、機械的物性と成形性のバランスのとれた樹脂複合材が得られる。特に、0.1～30重量部であることが好ましい。

【0026】有機化クレイは、変性ポリマーの中で1 μ m以下の大きさで分散していることが好ましい。これにより、樹脂複合材の機械的物性が向上する。また、変性ポリマーがクレイ層間に介入（インターカレート）していることが好ましい。これにより、クレイ表面とポリマーとの界面が大きくなり、クレイが変性ポリマーを補強する効果が増加する。上記インターカレートとは、有機化クレイが変性ポリマーとの複合化により有機化クレイの層間距離が、複合化前の有機化クレイの層間距離よりも広がっている状態をいう。この状態は、例えば、X線回折により観察できる。

【0027】更に好ましくは、変性ポリマーによる複合化の後には、複合化の前よりも、有機化クレイの層間距離が10Å以上拡大している。更に好ましくは30Å以上である。また、特に好ましくは、当該層間距離が100Å以上拡大している。これにより、有機化クレイにより拘束される変性ポリマーの割合が増え、有機化クレイの補強効果が増大する。

【0028】特に好ましくは、有機化クレイの層構造が消失し、単層で分子分散している。これにより、有機化クレイにより拘束される変性ポリマーの割合が一層大きくなり、有機化クレイの補強効果が増加する。ただし、この場合でも、樹脂複合材の物性低下を示さない範囲において、数層程度の積層状態のものが存在していても構わない。

【0029】次に、上記の製造方法により得られた樹脂複合材として、例えば、変性ポリマーと有機化クレイとからなることを特徴とする樹脂複合材がある。

【0030】この樹脂複合材は、上記変性ポリマーの中には有機化クレイを分散させることにより、優れた機械的強度を有する樹脂複合材を得ることができる。特に、弾性率、強度等の機械的物性が向上する。また、樹脂複合材は、変性ポリマーからなるマトリックスの中に有機化

クレイが微分散しているため、ガスバリア性が高い。

【0031】その理由は、以下のように推定される。即ち、変性ポリマーは官能基を有している。そのため、官能基と極性の高い有機化クレイとの相互作用により、変性ポリマーからなるマトリックスの中で、有機化クレイが分子レベルで分散する。また、変性ポリマーは、有機化クレイにより分子運動が妨げられる。そのため、機械的強度に優れた樹脂複合材を得ることができる。上記樹脂複合材における変性ポリマー及び有機化クレイの詳細は、上述の樹脂複合材の製造方法と同様である。

【0032】本発明の樹脂複合材の用途としては、例えば、射出成形品、押出成形品、フィルム材料がある。

【0033】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例に係る樹脂複合材について図1～図4を用いて説明する。本例の樹脂複合材5は、図1に示すごとく、変性ポリマー1の中に、有機化クレイ3が分散してなる。図2に示すごとく、変性ポリマー1は、ポリマー11を変性させて官能基10を導入したものである。図3に示すごとく、有機化クレイ3は、親水性表面を有する層状のクレイ7に有機オニウムイオン6がイオン結合したものである。樹脂複合材は、図4に示すごとく、官能基を導入した変性ポリマー1に、有機化クレイ3を添加混合し、加熱熔融するとともに、せん断力を与えて変性ポリマー1と有機化クレイ3とを複合化することにより得られる。

【0034】以下、樹脂複合材の製造方法を詳細に説明する。

○有機化クレイの調製

クレイとして、Na-モンモリロナイト（クニミネ工業製クニビアF）を準備した。Na-モンモリロナイト80gを、80℃の水5000mlに分散させた。ステアリン酸28.5g及び濃塩酸11mlを、80℃の水2000mlに溶解し、この溶液を上記のモンモリロナイト分散液に加えた。得られた沈殿物をろ過し、80℃の水で3回洗浄し、凍結乾燥した。これにより、有機化クレイとしてのステアリン酸モンモリウムで有機化されたモンモリロナイトを得た。灼残法より求めた有機化モンモリロナイト中のクレイ無機量は68重量%であった。X線回折法により求めた有機化モンモリロナイトの層間距離は、22Åであった。

【0035】○樹脂複合材の作製

変性ポリマーとして、三井石油化学社製タフマーMP0610を準備した。無水マレイン酸の変性量は0.04mmol/gであった。MP0610（1500g）と、○で調製した有機化モンモリロナイト（64g）とを、二軸押出機を用い200℃で熔融混練した。灼残法により求めた樹脂複合材中のクレイ無機量は、2.9重量%であった。

【0036】(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、目視、光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡によりクレイの分散状態を調べた。変性ポリマーの中で、有機化クレイは、ナノメートルオーダーで分散していた。

【0037】(引張試験)本例の樹脂複合材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、ダンベルの型に打ち抜き、25℃で引張試験を行い、引張弾性率を求めた。測定時のヘッドスピードは、500mm/分とした。測定の結果、本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述の比較例1の場合の1.56倍に向上した。

【0038】(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、50mm×5mmの試験片を切り出し、動的粘弾性測定を行い、貯蔵粘弾率を求めた。測定周波数は10Hzとした。測定の結果、本例の樹脂複合材の30℃での貯蔵弾性率は、後述の比較例1(MP0610)の場合の1.69倍に向上した。

【0039】(ガスバリア性)本例の樹脂複合材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、窒素ガスを用いてガス透過係数を求めた。測定の結果、本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述の比較例1の場合の0.83倍に減少し、ガスバリア性が向上した。

【0040】実施形態例2

本例の樹脂複合材は、変性ポリマーとしての三井石油化学社製MP0610(1500g)と、有機化クレイとしてのステアリルアンモニウムで有機化されたモンモリロナイト(135g)との混合割合を変えた以外は、上記実施形態例1と同様である。灼残法により求めた樹脂複合材の中のクレイ無機量は、6.1重量%であった。

【0041】この樹脂複合材の物性について測定した。(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、有機化クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(引張試験)本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述する比較例1(MP0610)の場合に比べて、2.38倍向上した。

【0042】(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例1の場合に比べて、2.52倍向上した。

(ガスバリア性)本例の樹脂複合材の窒素ガス透過係数は、比較例1の場合に比べて、0.54倍に減少し、ガスバリア性が向上した。

【0043】実施形態例3

本例の樹脂複合材は、変性ポリマーとしての三井石油化学社製MP0610(1500g)と、有機化クレイとしての有機化モンモリロナイト(180g)との混合割合を変えた以外は、上記実施形態例1と同様である。灼残法により求めた樹脂複合材の中のクレイ無機量は、8.3重量%であった。

【0044】この樹脂複合材の物性について測定した。(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、有機化クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(引張試験)本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述する比較例1(MP0610)の場合に比べて、3.78倍向上した。

【0045】(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例1の場合に比べて、4.83倍向上した。

(ガスバリア性)本例の樹脂複合材の窒素ガス透過係数は、比較例1の場合に比べて、0.47倍に減少し、ガスバリア性が向上した。

【0046】実施形態例4

本例の樹脂複合材は、変性ポリマーとしての三井石油化学社製MP0610(40g)と、有機化クレイとしての有機化モンモリロナイト(55g)との混合割合を変えた以外は、上記実施形態例1と同様である。灼残法により求めた樹脂複合材の中のクレイ無機量は、41重量%であった。

【0047】この樹脂複合材の物性について測定した。(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、有機化クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例1(MP0610)の場合に比べて、78.2倍向上した。

【0048】実施形態例5

本例の樹脂複合材は、変性ポリマーとして、三井石油化学社製無水マレイン酸変性EPRタフマーMP0620を用いたものである。無マレイン酸の変性量は、0.06mmol/gであった。MP0620(1500g)と有機化モンモリロナイト(50g)とを二軸混練機を用いて、150℃で溶融混練した。その他は、実施形態例1と同様の方法により、樹脂複合材を製造した。得られた樹脂複合材についてそのクレイ無機量を灼残法により求めたところ、2.1重量%であった。

【0049】この樹脂複合材の物性について測定した。(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、有機化クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(引張試験)本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述する比較例2(MP0620)の場合に比べて、1.24倍向上した。

【0050】(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例2の場合に比べて、1.23倍向上した。

(ガスバリア性)本例の樹脂複合材の窒素ガス透過係数は、比較例2の場合に比べて、0.87倍に減少し、ガスバリア性が向上した。

【0051】実施形態例6

本例の樹脂複合材は、変性ポリマーとして、三井石油化学社製無水マレイン酸変性EPRタフマーMP0620(1500g)と、有機化モンモリロナイト(110g)との割合を変えた以外は、上記実施形態例5と同様である。得られた樹脂複合材についてそのクレイ無機量を灼残法により求めたところ、5.0重量%であった。

【0052】この樹脂複合材の物性について測定した。

(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、有機化クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(引張試験)本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述する比較例2(MP0620)の場合に比べて、2.24倍向上した。

【0053】(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例2の場合に比べて、2.08倍向上した。

(ガスバリア性)本例の樹脂複合材の窒素ガス透過係数は、比較例2の場合に比べて、0.56倍に減少し、ガスバリア性が向上した。

【0054】実施形態例7

本例の樹脂複合材は、変性ポリマーとして、エクソン社製無水マレイン酸変性EPR VA1810を用いたものである。無マレイン酸の変性量は、0.03mmol/gであった。VA1810(1500g)と、有機化クレイとしてのステアリルアンモニウムで有機化モンモリロナイト(110g)とを二軸混練機を用いて、150℃で熔融混練した。その他は、実施形態例1と同様の方法により、樹脂複合材を製造した。得られた樹脂複合材についてそのクレイ無機量を灼残法により求めたところ、5.0重量%であった。

【0055】この樹脂複合材の物性について測定した。

(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、有機化クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

【0056】(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例3の場合に比べて、2.23倍向上した。

(ガスバリア性)本例の樹脂複合材の窒素ガス透過係数は、比較例3の場合に比べて、0.58倍に減少し、ガスバリア性が向上した。

【0057】実施形態例8

本例の樹脂複合材は、変性ポリマーとして、エクソン社製無水マレイン酸変性EPR VA1820(1500g)と、有機化モンモリロナイト(110g)との割合を変えたこと、及び無水マレイン酸量が0.009mmol/gであること以外は、上記実施形態例7と同様である。得られた樹脂複合材についてその無機量を灼残法により求めたところ、5.0重量%であった。

【0058】この樹脂複合材の物性について測定した。

(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、有機化クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例4の場合に比べて、3.19倍向上した。

(ガスバリア性)本例の樹脂複合材の窒素ガス透過係数は、比較例4の場合に比べて、0.56倍に減少し、ガスバリア性が向上した。

【0059】実施形態例9

本例においては、ポリマーとして三菱化学製ホモポリプロピレンMA2を用いた。MA2(1000g)に無水マレイン酸(5g)及びジクミルバーオキサイド(0.3g)をあらかじめ混合し、これらを二軸押出機を用いて熔融混練して、MA20を変性させて、変性ポリマーを得た。混練温度は200℃、軸回転数は200rpmとした。KOHを用いた中和滴定により、変性ポリマー中の無水マレイン酸量を求めた。無水マレイン酸量は、0.02mmol/gであった。

【0060】上記の変性ポリプロピレン1500gと、有機化クレイとしての、ステアリルアンモニウムで有機化された有機化モンモリロナイト70gとを二軸押出機を用いて、150℃で熔融混練した。これにより、樹脂複合材を得た。灼残法により求めた、樹脂複合材の中のクレイ無機量は、3.0重量%であった。

【0061】この樹脂複合材の物性について測定した。

(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(引張試験)本例の樹脂複合材を射出成形によりダンベルに成形し、その成形体の引張弾性率を25℃で測定した。ヘッドスピードは、1cm/分とした。その結果、本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述する比較例6(MA2)の場合に比べて、1.7倍向上した。

(動的粘弾性測定)本例の樹脂複合材を射出成形により、50mm×4mm×2mmの試験片に成形し、動的粘弾性率を測定した。測定周波数は10Hzとした。本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例6の場合に比べて、1.9倍向上した。

【0062】実施形態例10

本例の樹脂複合材は、実施形態例9で用いた変性ポリプロピレン(1500g)と有機化モンモリロナイト(110g)とを二軸押出機を用いて150℃で熔融混練したものである。本例の樹脂複合材の中のクレイ無機量を灼残法により求めたところ、5.1重量%であった。

【0063】この樹脂複合材の物性について測定した。

(クレイの分散状態)本例の樹脂複合材では、クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメートルオーダーで分散していた。

(引張試験)本例の樹脂複合材を射出成形によりダンベル

ルに成形し、その成形体の引張弾性率を25℃で測定した。ヘッドスピードは、1cm/分とした。その結果、本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述する比較例6(MA2)の場合に比べて、2.0倍向上した。

(動的粘弾性測定) 本例の樹脂複合材を射出成形により、50mm×4mm×2mmの試験片に成形し、動的粘弾性率を測定した。測定周波数は10Hzとした。本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例6の場合に比べて、2.3倍向上した。

【0064】実施形態例11

本例においては、ポリマーとして、三菱化学製ホモポリプロピレンMA2を用いた。MA2(1000g)に、無水マレイン酸(1g)及びジクミルバーオキサイド(0.2g)を予め混合し、このものを二軸押出機を用いて熔融混練し、MA2を変性させた。これにより、変性ポリマーを得た。混練温度は200℃、軸回転数は200rpmとした。KOHを用いた中和滴定により、樹脂複合材中の無水マレイン酸量を求めたところ、無水マレイン酸量は0.001mmol/gであった。

【0065】変性ポリマー(1500g)と、ステアリン酸モノウムで有機化された有機化モンモリロナイト(110g)とを二軸押出機を用いて150℃で熔融混練した。これにより、樹脂複合材を得た。灼残法により求めた樹脂複合材中のクレイ無機量は、4.9重量%であった。

【0066】この樹脂複合材の物性について測定した。(クレイの分散状態) 本例の樹脂複合材では、クレイが、変性ポリマーの中で、ナノメーターオーダーで分散していた。

【0067】(引張試験) 本例の樹脂複合材を射出成形によりダンベルに成形し、その成形体の引張弾性率を25℃で測定した。ヘッドスピードは、10mm/分とした。その結果、本例の樹脂複合材の引張弾性率は、後述する比較例6の場合に比べて、1.7倍向上した。

【0068】(動的粘弾性測定) 本例の樹脂複合材を射出成形により、50mm×4mm×2mmの試験片に成形し、動的粘弾性率を測定した。測定周波数は10Hzとした。本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率(30℃)は、比較例6の場合に比べて、1.8倍向上した。

【0069】比較例1

本例の樹脂材は、三井石油化学社製タフマーMP0610である。この樹脂材の物性について測定した。

(引張試験) 本例の樹脂材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、ダンベルの型に打ち抜き、25℃で引張試験を行った。測定時のヘッドスピードは、500mm/分とした。本例の引張弾性率は、7.2MPaであった。

【0070】(動的粘弾性測定) 本例の樹脂材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、50mm×5mmの試験片を切り出し、30℃での動的粘弾性率を測定し

た。本例の樹脂材の貯蔵弾性率(30℃)は、9.96MPaであった。

(ガスバリア性) 本例の樹脂材を熱プレスにより0.5mm厚のシートに成形し、窒素ガスを用いてガス透過係数を求めたところ、 $3.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であった。

【0071】比較例2

本例の樹脂材は、三井石油化学社製タフマーMP0620である。この樹脂材の物性について測定した。

(引張試験) 本例の樹脂材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、ダンベルの型に打ち抜き、25℃で引張試験を行った。測定時のヘッドスピードは、500mm/分とした。本例の樹脂材の引張弾性率は、6.58MPaであった。

【0072】(動的粘弾性測定) 本例の樹脂材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、50mm×5mmの試験片を切り出し、30℃での動的粘弾性率を測定した。本例の樹脂材の貯蔵弾性率は、10.9MPaであった。

(ガスバリア性) 本例の樹脂材を熱プレスにより0.5mm厚のシートに成形し、窒素ガスを用いてガス透過係数を求めたところ、 $3.52 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であった。

【0073】比較例3

本例の樹脂材は、エクソン社製無水マレイン酸変性EPR VA1810である。この樹脂材の物性について測定した。

(動的粘弾性測定) 本例の樹脂材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、50mm×5mmの試験片を切り出し、30℃での動的粘弾性率を測定した。本例の樹脂材の貯蔵弾性率は、19.4MPaであった。

(ガスバリア性) 本例の樹脂材を熱プレスにより0.5mm厚のシートに成形し、窒素ガスを用いてガス透過係数を求めたところ、 $2.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であった。

【0074】比較例4

本例の樹脂材は、エクソン社製無水マレイン酸変性EPR VA1820である。この樹脂材の物性について測定した。

(動的粘弾性測定) 本例の樹脂材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、50mm×5mmの試験片を切り出し、30℃での動的粘弾性率を測定した。本例の樹脂材の貯蔵弾性率は、17.8MPaであった。

(ガスバリア性) 本例の樹脂材を熱プレスにより0.5mm厚のシートに成形し、窒素ガスを用いてガス透過係数を求めたところ、 $2.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であった。

【0075】比較例5

本例の樹脂複合材は、ポリマーとして住友化学製EPR エスプレンVO131(1500g)と、ステアリン酸

ンモニウムで有機化された有機化モンモリロナイト（135g）とを二軸押出機を用い150℃で熔融混練したものである。

【0076】この樹脂複合材の物性について測定した。（クレイの分散状態）本例の樹脂複合材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、目視、光学顕微鏡及び透過電子顕微鏡によりクレイの分散状態を調べた。その結果、クレイは、1mmから10 μ mで分散していた。クレイ層間距離には殆ど変化はなかった。官能基を有しないEPRでは、ポリマーはクレイ層間にはインターカレートせずにクレイは微分散していなかった。クレイ添加によるポリマーを補強する効果もほとんど見られなかった。

【0077】（ガスバリア性）本例の樹脂複合材を熱プレスにより0.5mm厚のシートに成形し、窒素ガスを用いてガス透過係数を求めたところ、クレイ未添加のVO131に比べて1.02倍とわずかに増加しただけであり、ガスバリア性は向上しなかった。

【0078】比較例6
本例の樹脂材は、三菱化学製ホモポリプロピレンMA2である。この樹脂材の物性について測定した。

（引張試験）本例の樹脂材を射出成形によりダンベルに成形し、25℃で引張試験を行った。測定時のヘッドスピードは、10mm/分とした。本例の引張弾性率は、780MPaであった。

【0079】（動的粘弾性測定）本例の樹脂材を射出成形により、50mm \times 4mm \times 2mmの試験片に成形し、30℃での動的粘弾性率を測定した。測定周波数は10Hzとした。本例の樹脂材の貯蔵弾性率は、1690MPaであった。

【0080】比較例7
本例の樹脂複合材は、ポリマーとしての三菱化学製ホモポリプロピレンMA2（1500g）と、有機化クレイ

としてステアリルアンモニウムで有機化された有機化モンモリロナイト（135g）とを二軸押出機を用い、200℃で熔融混練したものである。本例の樹脂複合材中のクレイ無機量について、灼残法により求めたところ、5.0重量%であった。

【0081】この樹脂複合材の物性について測定した。（クレイの分散状態）本例の樹脂複合材を熱プレスにより2mm厚のシートに成形し、目視、光学顕微鏡及び透過電子顕微鏡によりクレイの分散状態を調べた。その結果、クレイは、1mmから10 μ mで分散していた。クレイ層間距離には殆ど変化はなかった。ホモポリプロピレンは、官能基を有しないため、クレイ層間にインターカレートせずに、クレイは微分散していなかった。

【0082】（引張試験）本例の樹脂材を射出成形によりダンベルに成形し、25℃で引張試験を行った。測定時のヘッドスピードは、10mm/分とした。本例の引張弾性率は、有機化モンモリロナイト未添加のポリプロピレンに比べて、1.06倍向上したが、同一量のクレイを含む実施形態例10に比べて低かった。

【0083】（動的粘弾性測定）本例の樹脂複合材を射出成形により、50mm \times 4mm \times 2mmの試験片に成形し、30℃での動的粘弾性率を測定した。測定周波数は10Hzとした。本例の樹脂複合材の貯蔵弾性率は、有機化モンモリロナイト未添加のポリプロピレンに比べて、1.2倍向上したが、同一量のクレイを含む実施形態例10に比べて低かった。

【0084】なお、上記実施形態例1～11、比較例1～7の測定結果を、表1～表3にまとめて示した。これらの表の中で、○はクレイが微分散している場合、×はクレイが微分散していない場合を意味する。

【0085】

【表1】

（表1）

測定項目	E1	E2	E3	E4	E5	E6
クレイの分散状態	○	○	○	○	○	○
引張弾性率 (MPa) 25℃	11.24	17.15	23.2	—	8.15	14.73
貯蔵弾性率 (MPa) 30℃	16.8	25.1	48.2	779	13.4	22.7
ガス透過係数 (cm ³ ·cm/cm ² ·sec·cmHg)	2.52	1.66	1.43	—	3.05	1.98

【0086】

【表2】

(表2)

測定項目	E7	E8	E9	E10	E11
クレイの分散状態	○	○	○	○	○
引張弾性率 (MPa) 25℃	—	—	1320	1560	1330
貯蔵弾性率 (MPa) 30℃	43.2	56.8	3210	3890	3100
ガス透過係数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	1.73	1.61	—	—	—

【0087】

【表3】

(表3)

測定項目	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
クレイの分散状態	クレイ なし	クレイ なし	クレイ なし	クレイ なし	×	クレイ なし	×
引張弾性率 (MPa) 25℃	7.2	6.58	—	—	—	780	830
貯蔵弾性率 (MPa) 30℃	9.96	10.9	19.4	17.8	—	1690	2060
ガス透過係数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	3.05	3.52	2.98	2.86	1.56	—	—

【0088】

【発明の効果】本発明によれば、容易に複合化でき、かつ適用範囲の広い樹脂複合材を製造することができる樹脂複合材の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、樹脂複合材の説明図。

【図2】実施形態例1における、変性ポリマーの説明図。

【図3】実施形態例1における、有機化クレイの説明図。

【図4】本発明における、樹脂複合材の製造方法を示す

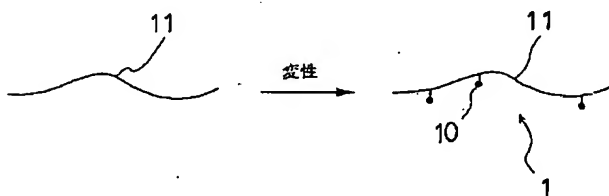
説明図。

【図5】従来例における、樹脂複合材の説明図。

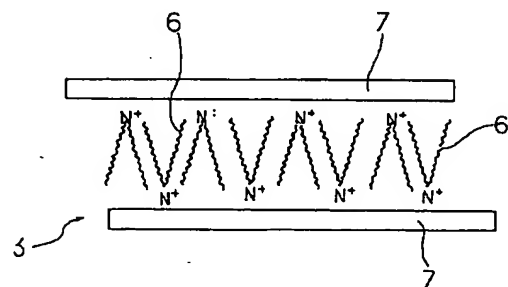
【符号の説明】

- 1... 変性ポリマー、
- 10... 官能基、
- 11... ポリマー、
- 3... 有機化クレイ、
- 4... 層間化合物、
- 5... 樹脂複合材、
- 6... 有機オニウムイオン、
- 7... クレイ、

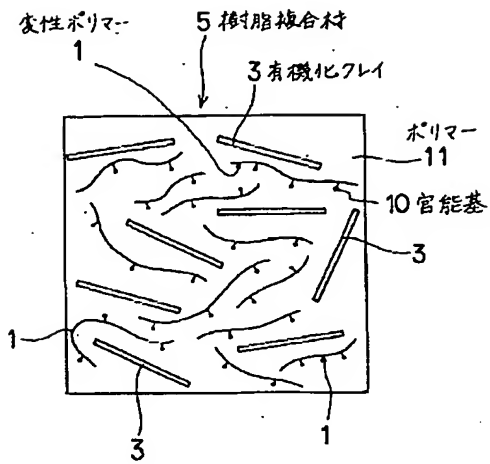
【図2】



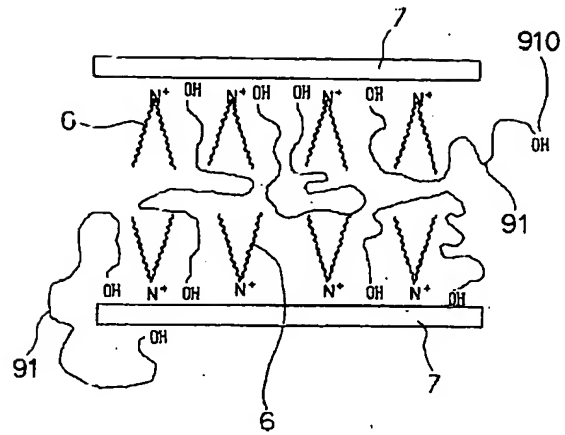
【図3】



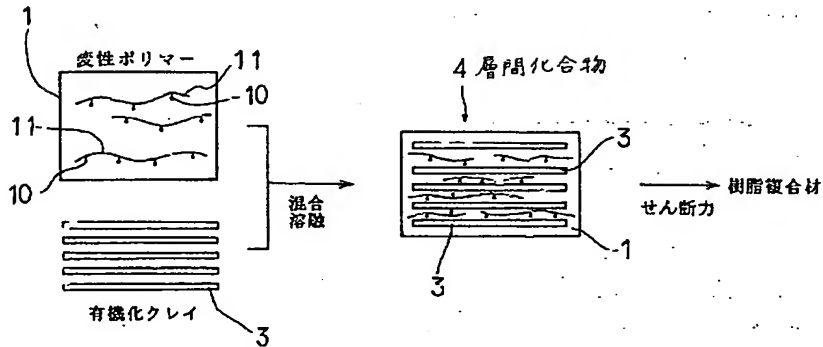
【図1】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 臼杵 有光

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡田 茜

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内